

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

EXPRESS MAIL NO. EV351235175US

Applicant : Duck-Chul Hwang
Application No. : N/A
Filed : November 21, 2003
Title : POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND
LITHIUM-SULFUR BATTERY COMPRISING SAME

Grp./Div. : N/A
Examiner : N/A

Docket No. : 51089/DBP/Y35

LETTER FORWARDING CERTIFIED
PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450


PostOffice Box 7068
Pasadena, CA 91109-7068
November 21, 2003

Commissioner:

Enclosed is a certified copy of Korean Patent Application No. 2002-0073961, which was filed on November 26, 2002, and Korean Patent Application No. 2003-0003978, which was filed on January 21, 2003, the priority of which is claimed in the above-identified application.

Respectfully submitted,

CHRISTIE, PARKER & HALE, LLP

By 
D. Bruce Prout
Reg. No. 20,958
626/795-9900

DBP/aam
Enclosure: Certified copy of patent applications

AAM PAS537963.1-* -11/21/03 2:33 PM



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0073961
Application Number

출원년월일 : 2002년 11월 26일
Date of Application NOV 26, 2002

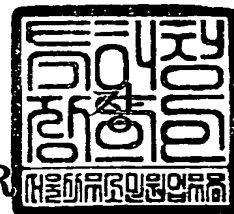
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 09 월 04 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

| | |
|------------|--|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【참조번호】 | 0003 |
| 【제출일자】 | 2002.11.26 |
| 【발명의 명칭】 | 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지 |
| 【발명의 영문명칭】 | POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND LITHIUM-SULFUR BATTERY COMPRISING SAME |
| 【출원인】 | |
| 【명칭】 | 삼성에스디아이 주식회사 |
| 【출원인코드】 | 1-1998-001805-8 |
| 【대리인】 | |
| 【명칭】 | 유미특허법인 |
| 【대리인코드】 | 9-2001-100003-6 |
| 【지정된변리사】 | 오원석 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2001-041982-6 |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 황덕철 |
| 【성명의 영문표기】 | HWANG, DUCK CHUL |
| 【주민등록번호】 | 701104-1173110 |
| 【우편번호】 | 442-725 |
| 【주소】 | 경기도 수원시 팔달구 영통동 벽적골 주공아파트 838동 1802호 |
| 【국적】 | KR |
| 【심사청구】 | 청구 |
| 【취지】 | 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 유미특허법인 (인) |
| 【수수료】 | |
| 【기본출원료】 | 20 면 29,000 원 |
| 【가산출원료】 | 3 면 3,000 원 |
| 【우선권주장료】 | 0 건 0 원 |
| 【심사청구료】 | 24 항 877,000 원 |
| 【합계】 | 909,000 원 |

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 상기 양극은 황 원소(S_8), 황 계열 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 입도 $D(v, 50\%)$ 가 1000nm 이하인 V_2O_5 첨가제를 포함한다.

상기 양극은 특정 입도를 갖는 V_2O_5 첨가제를 포함하므로 이온 전도도가 높고, 극판 거칠기가 감소됨에 따라, 이를 이용한 전지의 용량이 1200mAh/g에서 1280mAh/g으로 증가하고, 100회 수명이 60%에서 90%로 향상되었다.

【색인어】

V2O5, 입도, 리튬황전지, 양극, 수명

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지{POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-SULFUR BATTERY AND LITHIUM-SULFUR BATTERY COMPRISING SAME}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> [산업상 이용 분야]

<2> 본 발명은 리튬-황 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 수명 특성이 우수한 리튬-황 전지에 관한 것이다.

<3> [종래 기술]

<4> 휴대 전자 기기의 발전으로 가볍고 고용량 전지에 대한 요구가 갈수록 증가하고 있다. 이러한 요구를 만족시키는 이차 전지로 황계 물질을 양극 활물질로 사용하는 리튬-황 전지에 대한 개발이 활발하게 진행되고 있다.

<5> 리튬-황 전지는 황-황 결합(Sulfur-Sulfur bond)을 갖는 황 계열 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알칼리 금속, 또는 리튬 이온 등과 같은 금속 이온의 삽입/탈삽입이 일어나는 탄소계 물질을 음극 활물질로 사용하는 이차 전지이다. 환원 반응시(방전시) S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응시(충전시) S의 산화수가 증가하면서 S-S 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장 및 생성한다.

<6> 리튬-황 전지는 음극 활물질로 사용되는 리튬 금속을 사용할 경우 에너지 밀도가 3830mAh/g이고, 양극 활물질로 사용되는 황(S_8)을 사용할 경우 에너지 밀도가 1675mAh/g으로, 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 에너지 밀도면에서 가장 유망한 전지이다. 또한 양극 활물질로 사용되는 황계 물질은 자체가 값싸고 환경친화적인 물질이라는 장점이 있다.

<7> 그러나 아직 리튬-황 전지 시스템으로 상용화에 성공한 예는 없는 실정이다. 리튬-황 전지가 상용화되지 못한 이유는 우선 황을 활물질로 사용하면 투입된 황의 양에 대한 전지 내 전기화학적 산화환원 반응에 참여하는 황의 양을 나타내는 이용율이 낮아, 이론 용량과 달리 실제로는 극히 낮은 전지 용량을 나타내기 때문이다.

<8> 따라서 전기화학적 산화환원 반응을 증가시켜 용량을 증가시키기 위한 연구가 진행중이나 만족할만한 효과를 아직 얻지 못하고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<9> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 특정 입도의 첨가제를 첨가함에 따라 양극 표면의 조도를 조절하여 수명 특성이 우수한 전지를 제조할 수 있는 리튬-황 전지용 양극을 제공하는 것이다.

<10> 본 발명의 다른 목적은 상기 양극을 포함하는 수명 특성이 우수한 리튬-황 전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<11> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 황 원소(S_8), 황 계열 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 양극 활물질; 도전재; 바인더; 및 입도 $D(v, 50\%)$ 가 1000nm 이하인 V_2O_5 첨가제를 포함하는 리튬-황 전지용 양극을 제공한다.

- <12> 본 발명은 또한 상기 양극; 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해액을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.
- <13> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <14> 본 발명은 특정 입도를 갖는 V_2O_5 를 첨가제로 양극에 사용하여 수명 특성이 우수한 전지를 제공할 수 있는 리튬-황 전지용 양극에 관한 것이다.
- <15> 본 발명의 리튬-황 전지용 양극은 입도 $D(v, 50\%)$ 값이 1000nm 이하, 바람직하게는 1 내지 900nm, 더욱 바람직하게는 5 내지 700nm, 가장 바람직하게는 10 내지 500nm인 V_2O_3 첨가제를 포함한다. 본 명세서에서 입도 $D(v, 50\%)$ 란 0.1, 0.2, 0.3.... 3, 5, 7.... 10, 20, 30 μm 이렇게 다양한 입자 크기가 분포되어 있는 활물질 입자를 부피비로 50%까지 입자를 누적시켰을 때의 입자 크기를 의미한다. 상기 첨가제의 입도 $D(v, 50\%)$ 값이 작을수록 이온전도도 향상 효과가 우수하며, 또한 1000nm를 초과하는 경우에는 제조된 양극의 표면 거칠기 Ra 값이 커져서, 즉 양극 표면의 평탄성이 나빠져서 용량 및 수명, 특히 수명 특성이 열화되어 바람직하지 않다.
- <16> 상기 V_2O_5 첨가제 입도는 V_2O_5 분말을 지르코나 볼 및 용매를 이용하여 3 내지 24시간 동안 분쇄하여 조절할 수 있다. 상기 용매로는 V_2O_5 와 반응하지 않으면서, 볼밀 공정의 용이하게 할 수 있는 일반적으로 볼밀 공정에서 사용되는 용매는 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 이소프로필알콜, 에틸알콜 또는 메틸알콜를 사용할 수 있다.

- <17> 이러한 입도를 갖는 V_2O_5 를 첨가제로 사용하여 양극을 제조하면, 평균 표면 거칠기인 Ra 값이 $5\mu m$ 이하로 낮아지며 이에 따라 양극과 세퍼레이터의 계면 저항이 감소되고 결과적으로 전지의 내부 저항이 감소되어 우수한 성능의 전지를 얻을 수 있다.
- <18> 미국 특허 제 6,238,821 호 및 제 6,210,831 호에 V_2O_5 를 양극에 사용하는 내용이 기재되어 있으나, V_2O_5 의 입도 조절에 관한 내용이 전혀 기재되어 있지 않으므로, 입도 $D(v, 50\%)$ 값이 $1000nm$ 이하인 V_2O_5 를 사용하여 전지의 내부저항을 감소시켜 전지 성능을 향상시키는 본 발명의 효과를 얻을 수 없다. 또한 미국 특허 제 6,130,007 호에는 $1000nm$ 이하의 바나듐 옥사이드를 양극 활물질로 사용하는 내용이 기술되어 있으나, 이 경우 적절한 용량 및 수명 특성을 얻을 수 없었다.
- <19> 상기 양극 활물질은 황 원소(elemental sulfur, S_8), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 황 계열 화합물은 $Li_2S_n (n \geq 1)$, 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머($(C_2S_x)_n$: $x = 2.5$ 내지 50 , $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- <20> 상기 도전재는 전자가 양극활물질 내에서 원활하게 이동하도록 하기 위한 전기 전도성 도전재로서, 이러한 도전재로는 특히 한정하지 않으나, 카본(예: 상품명: 슈퍼-P), 카본 블랙과 같은 전도성 물질 또는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤과 같은 전도성 고분자를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- <21> 또한, 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시킬 수 있는 상기 바인더로는 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐 알콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌 옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐 에테르, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴 플루오라이드의 코폴리머(

상품명: Kynar), 폴리(에틸 아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 이들의 유도체, 블랜드, 코폴리머 등이 사용될 수 있다.

<22> 본 발명의 양극은 또한 고분자, 무기물, 유기물 또는 이들의 혼합물로 이루어진 코팅층을 더욱 포함할 수도 있다.

<23> 상기 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 코폴리머, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 알콜-코-비닐 아세테이트), 폴리(메틸메타크릴레이트-코-에틸 아크릴레이트), 폴리아크릴로니트릴, 폴리 비닐 클로라이드-코-비닐 아세테이트, 폴리비닐알콜, 폴리(1-비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트), 셀룰로즈 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리비닐 에테르, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔 스티렌, 설포네이티드 스티렌/에틸렌-부틸렌/스티렌 트리블록 코폴리머, 폴리에틸렌 옥사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

<24> 상기 무기물로는 콜로이달 실리카, 비정질 실리카, 표면 처리된 실리카, 콜로이달 알루미늄, 비정질 알루미늄, 티 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 타타늄 설파이드(TiS_2), 바나듐 옥사이드, 지르코늄 옥사이드(ZrO_2), 산화철(iron oxide), 황화철(iron sulfide, FeS), 티탄산 철(iron titanate, FeTiO_3), 티탄산 바륨(vanadium titanate, BaTiO_3) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있고, 상기 유기물로는 도전성 카본을 사용할 수 있다.

- <25> 본 발명의 양극은 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 입도 $D(v, 50\%)$ 값이 1000nm 이하인 V_2O_5 첨가제를 용매 중에서 혼합하여 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 전류 집전체에 도포하는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다.
- <26> 본 발명의 리튬-황 전지는 상술한 양극을 포함하며, 음극과 전해질을 포함한다. 상기 음극에서 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- <27> 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 또한, 상기 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질의 대표적인 예로는 산화 주석(SnO_2), 티타늄 나이트레이트, 실리콘(Si) 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 리튬 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- <28> 리튬 금속 표면에 무기질 보호막(protective layer), 유기질 보호막 또는 이들이 적층된 물질도 음극으로 사용될 수 있다. 상기 무기질 보호막으로는 Mg, Al, B, C, Sn, Pb, Cd, Si, In, Ga, 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 포스페이트, 리튬 포스포로나이트라이드, 리튬 실리코설파이드, 리튬 보로설파이드, 리튬 알루미늄오설파이드 및 리튬 포스포설파이드로 이루어진 군에서 선택되는 물질로 이루어진다. 상기 유기질 보호막으로는 폴리(p-페닐렌), 폴리아세틸렌, 폴리(p-페닐렌 비닐렌), 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(2,5-에틸렌

비닐렌), 아세틸렌, 폴리(페리나프탈렌), 폴리아센, 및 폴리(나프탈렌-2,6-디일)로 이루어진 군에서 선택되는 도전성을 가지는 모노머, 올리고머 또는 고분자로 이루어진다.

<29> 또한, 리튬-황 전지를 충방전하는 과정에서, 양극 활물질로 사용되는 황이 비활성 물질로 변화되어, 리튬 음극 표면에 부착될 수 있다. 이와 같이 비활성 황(inactive sulfur)은 황이 여러 가지 전기화학적 또는 화학적 반응을 거쳐 양극의 전기화학 반응에 더이상 참여할 수 없는 상태의 황을 말하며, 리튬 음극 표면에 형성된 비활성 황은 리튬 음극의 보호막(protective layer)으로서 역할을 하는 장점도 있다. 따라서, 리튬 금속과 이 리튬 금속 위에 형성된 비활성 황, 예를 들어 리튬 설파이드를 음극으로 사용할 수도 있다.

<30> 상기 전해액으로는 전해염과 유기 용매를 포함하는 것을 사용할 수 있다.

<31> 상기 유기 용매로는 단일 용매를 사용할 수도 있고 2이상의 혼합 유기용매를 사용할 수도 있다. 2이상의 혼합 유기 용매를 사용하는 경우 약한 극성 용매 그룹, 강한 극성 용매 그룹, 및 리튬 메탈 보호용매 그룹 중 두 개 이상의 그룹에서 하나 이상의 용매를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.

<32> 약한 극성 용매는 아릴 화합물, 바이사이클릭 에테르, 비환형 카보네이트 중에서 황 원소를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 작은 용매로 정의되고, 강한 극성 용매는 비사이클릭 카보네이트, 설펍사이드 화합물, 락톤 화합물, 케톤 화합물, 에스테르 화합물, 설페이트 화합물, 설파이트 화합물 중에서 리튬 폴리설파이드를 용해시킬 수 있는 유전 상수가 15보다 큰 용매로 정의되며, 리튬 보호 용매는 포화된 에테르 화합물, 불포화된 에테르 화합물, N, O, S 또는 이들의 조합이 포함된 헤테로 고리 화합물과 같은 리튬금속에 안정한 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름을 형성하는 충방전 사이클 효율(cycle efficiency)이 50% 이상인 용매로 정의된다.

- <33> 약한 극성 용매의 구체적인 예로는 자일렌(xylene), 디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 톨루엔, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디글라임, 테트라글라임 등이 있다.
- <34> 강한 극성 용매의 구체적인 예로는 헥사메틸 포스포릭 트리아마이드(hexamethyl phosphoric triamide), 감마-부티로락톤, 아세토니트릴, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈, 3-메틸-2-옥사졸리돈, 디메틸 포름아마이드, 설포란, 디메틸 아세트아마이드, 디메틸 설펝사이드, 디메틸 설펜이트, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 디메틸 설파이트, 또는 에틸렌 글리콜 설파이트 등을 들 수 있다.
- <35> 리튬 보호용매의 구체적인 예로는 테트라하이드로퓨란, 에틸렌 옥사이드, 디옥솔란, 3,5-디메틸 이속사졸, 2,5-디메틸 퓨란, 퓨란, 2-메틸 퓨란, 1,4-옥산, 4-메틸디옥솔란 등이 있다.
- <36> 상기 전해염인 리튬염으로는 리튬 트리플루오로메탄설포이미드(lithium trifluoromethanesulfonimide), 리튬 트리플레이트(lithium triflate), 리튬 퍼클로레이트(lithium perchlorate), LiPF_6 , LiBF_4 또는 테트라알킬암모늄, 예를 들어 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트, 또는 상온에서 액상인 염, 예를 들어 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스-(퍼플루오로에틸 설포닐) 이미드와 같은 이미다졸리움 염 등을 하나 이상 사용할 수 있다.
- <37> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <38> (실시예 1)

- <39> V_2O_5 분말을 지르코니아 볼과 이소프로필알콜 용매를 이용하여 6시간 동안 분쇄하고, 80℃에서 건조하여 입도 $D(v, 50\%)$ 값이 200nm인 V_2O_5 첨가제를 제조하였다.
- <40> 제조된 V_2O_5 첨가제, 황 원소(S_8) 분말, 탄소 도전재 및 폴리에틸렌옥사이드 바인더를 1 : 6 : 2 : 2의 중량비로 아세토니트릴 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 황 원소(S_8) 분말은 지르코니아 볼과 이소프로필 알콜 용매를 이용하여 분쇄 및 건조한 $D(v, 50\%)$ 5000nm인 것을 사용하였다.
- <41> 상기 양극 활물질 슬러리를 탄소-코팅된 Al 전류 집전체에 코팅하여 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다.
- <42> (실시예 2)
- <43> 분쇄 공정을 12시간 동안 실시하여 입도 $D(v, 50\%)$ 가 50nm인 V_2O_5 첨가제를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- <44> (실시예 3)
- <45> 분쇄 공정을 24시간 동안 실시하여 입도 $D(v, 50\%)$ 가 10nm인 V_2O_5 첨가제를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- <46> (비교예 1)
- <47> 분쇄 공정을 1시간 동안 실시하여 입도 $D(v, 50\%)$ 가 3000nm인 V_2O_5 첨가제를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- <48> (비교예 2)
- <49> 분쇄 공정을 실시하지 않은 입도 $D(v, 50\%)$ 값이 150000nm인 V_2O_5 첨가제를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<50> (비교예 3)

<51> V_2O_5 첨가제를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<52> < 실험예 1: V_2O_5 의 입도 $D(v, 50\%)$ 값에 따른 이온 전도도 측정 실험>

<53> 분자량 5,000,000의 폴리에틸렌 옥사이드를 아세토니트릴에 용해하고, 이 용액에 리튬염인 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 를 에틸렌옥사이드:Li의 몰비가 10:1이 되도록 첨가하여 용해하였다. 이 용액에 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 V_2O_5 첨가제를 폴리에틸렌 옥사이드와 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 리튬염의 혼합 질량 대비 10 중량%를 첨가하고, 2시간 동안 교반하였다. 얻어진 용액을 캐스팅하여 고분자 필름막을 제조하고, 이온 전도도를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<54> 【표 1】

| 고분자 필름 종류 | 이온 전도도(S/cm)(상온) |
|--|----------------------|
| $PEO_{10}-LiN(SO_2CF_3)_2$ | 9.6×10^{-7} |
| $PEO_{10}-LiN(SO_2CF_3)_2-V_2O_5(D(v, 50\%)=150000nm)$ | 1.0×10^{-6} |
| $PEO_{10}-LiN(SO_2CF_3)_2-V_2O_5(D(v, 50\%)=30000nm)$ | 2.5×10^{-6} |
| $PEO_{10}-LiN(SO_2CF_3)_2-V_2O_5(D(v, 50\%)=200nm)$ | 8.6×10^{-6} |
| $PEO_{10}-LiN(SO_2CF_3)_2-V_2O_5(D(v, 50\%)=50nm)$ | 3.0×10^{-5} |
| $PEO_{10}-LiN(SO_2CF_3)_2-V_2O_5(D(v, 50\%)=10nm)$ | 5.0×10^{-5} |

<55> 표 1에서와 같이 V_2O_5 를 첨가해줌으로써 이온 전도도가 증가하였고, V_2O_5 의 입도가 작을수록 이온 전도도 증가폭도 더 커짐을 알 수 있다. 이는 V_2O_5 와 같은 무기 첨가제가 고분자의 결정화를 억제하기 때문이다.

<56> 또한 V_2O_5 의 양에 따른 이온 전도도의 증가를 살펴보았다. 이때 V_2O_5 는 입도 $D(v, 50\%)$ 값이 10nm인 것을 사용하였다. 그 결과는 하기 표 2와 같다.

<57> 【표 2】

| 고분자 필름 종류 | 이온 전도도(S/cm)(상온) |
|---|----------------------|
| PEO ₁₀ -LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ -V ₂ O ₅ (2 중량%) | 1.0×10^{-5} |
| PEO ₁₀ -LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ -V ₂ O ₅ (5 중량%) | 4.0×10^{-5} |
| PEO ₁₀ -LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ -V ₂ O ₅ (10 중량%) | 5.0×10^{-5} |
| PEO ₁₀ -LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ -V ₂ O ₅ (15 중량%) | 3.5×10^{-5} |
| PEO ₁₀ -LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ -V ₂ O ₅ (20 중량%) | 2.0×10^{-5} |
| PEO ₁₀ -LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ -V ₂ O ₅ (25 중량%) | 8.0×10^{-6} |

<58> 상기 표 2에 나타낸 것과 같이, V₂O₅의 첨가량이 5 내지 15 중량%일 때 이온 전도도가 가장 좋게 나타났다.

<59> 위의 두 실험을 통해서 V₂O₅를 통해서 이온 전도도가 증가하고 또한 V₂O₅의 입도가 작을 수록 이온 전도도의 증가폭이 커짐을 알 수 있었다.

<60> < 실험예 2: 표면 거칠기 측정 >

<61> 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3의 양극의 표면 거칠기 Ra 값을 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

<62> 【표 3】

| | 양극 조성 비율(중량비) | 표면 거칠기(Ra) |
|-------|--|------------|
| 비교예 3 | 황/도전재/바인더(6/2/2) | 3.0 |
| 비교예 1 | 황/도전재/바인더/V ₂ O ₅ (A: D(v, 50%)=150000nm)(6/2/2/1) | 12.6 |
| 비교예 2 | 황/도전재/바인더/V ₂ O ₅ (A: D(v, 50%)=30000nm)(6/2/2/1) | 6.6 |
| 실시예 1 | 황/도전재/바인더/V ₂ O ₅ (A: D(v, 50%)=200nm)(6/2/2/1) | 2.9 |
| 실시예 2 | 황/도전재/바인더/V ₂ O ₅ (A: D(v, 50%)=50nm)(6/2/2/1) | 2.8 |
| 실시예 3 | 황/도전재/바인더/V ₂ O ₅ (A: D(v, 50%)=10nm)(6/2/2/1) | 2.5 |

<63> 상기 표 3에서, Ra 값은 각 피크(극판 표면의 높낮이에 따른 피크) 산술 평균값으로서 값이 낮을수록 표면이 평탄함을 의미한다. 표 3에 나타낸 것과 같이, V₂O₅의 입도가 황분말

의 입도(5000nm)보다 큰 비교예 1 내지 2의 경우에는 V_2O_5 를 사용하지 않은 비교예 3보다 양극의 평탄성이 나빠지고(표면이 거칠고), 작은 실시예 1 내지 3의 경우에는 평탄성이 거의 같거나 좋아짐(표면이 같거나 더 고르게 됨)을 알 수 있다.

<64> < 실험예 3: 전지 특성 평가>

<65> 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3의 방법으로 제조된 양극을 이용하여 다음과 같은 방법으로 파우치 타입의 리튬-황 전지를 제조하였다. 이 전지에서 양극의 크기는 $25\text{mm} \times 50\text{mm}$ 로, 기존의 코인 전지(용량 3-5mAh)보다 규모가 큰 전지로서 용량이 작은 전지에서 생길 수 있는 편차를 줄인 신뢰성있는 평가용 전지이다.

<66> 규격에 맞게 절단된 파우치의 안쪽에 탭이 용접된 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3으로 제조된 양극을 놓았다. 이 양극 위에 세퍼레이터를 덮었다. 상기 세퍼레이터 위에 탭이 부착된 리튬 호일을 덮고, 상기 파우치를 전해액 주입구만 남기고 실링하였다. 이 파우치에 $1\text{M LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 디메톡시에탄/1.3-디옥솔란(80/20) 전해액을 적당량 주입하였다. 남은 파우치의 한면을 진공 실링하였다.

<67> 제조된 전지의 내부 저항과, 0.2C로 충전, 0.5C로 방전의 충방전 사이클을 실시하여 1회 용량 및 100회 수명을 측정하여 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 또한 양극의 표면 거칠기 Ra 값도 함께 나타내었다.

<68>

【표 4】

| | 양극 표면 거칠기(Ra) | 전지 내부 저항(Ω) | 1회 용량(mAh/g) | 100회 수명(%) |
|-------|---------------|----------------------|--------------|------------|
| 비교예 3 | 3.0 | 9.8 | 1200 | 60 |
| 비교예 1 | 12.6 | 15.3 | 1053 | 55 |
| 비교예 2 | 6.6 | 12.6 | 1125 | 58 |
| 실시예 1 | 2.9 | 9.5 | 1230 | 85 |
| 실시예 2 | 2.8 | 9.6 | 1250 | 88 |
| 실시예 3 | 2.5 | 9.5 | 1280 | 90 |

<69> 표 4의 결과에서 알 수 있듯이 V_2O_5 의 입도가 황분말 입도(5000nm)보다 작은 실시예 1 내지 3의 경우에는 V_2O_5 를 사용하지 않은 비교예 3보다 양극의 표면 거칠기가 줄어들어 양극과 세퍼레이터 사이의 계면 저항이 줄어들고, 이에 따라 전지의 내부 저항이 감소하였으며, 1회 용량은 약간 증가하고 수명은 크게 증가하였음을 알 수 있다.

<70> 이에 비하여, V_2O_5 의 입도가 황분말 입도(5000nm)보다 큰 비교예 1 및 2의 경우에는 V_2O_5 를 사용하지 않은 비교예 3보다 양극의 표면 거칠기가 오히려 증가하여 이에 따라 전지의 내부 저항이 증가하였고 용량은 약간 감소하고 수명은 약간 감소하였다.

<71> (실시예 4 내지 8: 첨가하는 V_2O_5 의 양에 따른 전지 특성 실험)

<72> 입도 $D(v, 50\%)$ 가 10nm인 V_2O_5 의 첨가량을 하기 표 5에 나타낸 것과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다. 제조된 양극의 표면 거칠기 Ra값을 측정하여 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

<73>

【표 5】

| | 양극 조성(중량비) | 표면 거칠기(Ra) |
|-------|--|------------|
| 비교예 3 | 황/도전재/바인더(60/20/20) | 3.0 |
| 실시예 4 | 황/도전재/바인더/V ₂ O ₅ (A: D(v, 50%)=10nm)(60/20/20/2) | 2.9 |
| 실시예 5 | 황/도전재/바인더/V ₂ O ₅ (A: D(v, 50%)=10nm)(60/20/20/5) | 2.8 |
| 실시예 3 | 황/도전재/바인더/V ₂ O ₅ (A: D(v, 50%)=10nm)(60/20/20/10) | 2.5 |
| 실시예 6 | 황/도전재/바인더/V ₂ O ₅ (A: D(v, 50%)=10nm)(60/20/20/15) | 2.4 |
| 실시예 7 | 황/도전재/바인더/V ₂ O ₅ (A: D(v, 50%)=10nm)(60/20/20/20) | 2.6 |
| 실시예 8 | 황/도전재/바인더/V ₂ O ₅ (A: D(v, 50%)=10nm)(60/20/20/25) | 2.5 |

<74> 실시예 3 내지 8은 모두 V₂O₅의 입도가 황분말의 입도보다 작아서 양극의 표면 거칠기는 첨가하지 않은 비교예 3에 비해서 거칠기가 약간 줄어들었음을 알 수 있다.

<75> <실험예 5: 전지 특성 평가>

<76> 상기 실시예 3 내지 8의 양극을 이용하여 상기 실험예 4와 동일하게 파우치 타입의 리튬-황 전지를 제조하였다. 제조된 전지의 내부 저항과, 0.2C로 충전, 0.5C로 방전의 충방전 사이클을 진행한 후, 1회 용량 및 100회 수명을 측정하여 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다. 양극의 표면 거칠기 Ra 값도 함께 표 6에 나타내었다.

<77> 【표 6】

| | 양극 표면 거칠기(Ra) | 전지 내부 저항(Ω) | 1회 용량(mAh/g) | 100회 수명(%) |
|-------|---------------|-------------|--------------|------------|
| 비교예 3 | 3.0 | 9.8 | 1200 | 60 |
| 실시예 4 | 2.9 | 9.7 | 1220 | 70 |
| 실시예 5 | 2.8 | 9.5 | 1245 | 88 |
| 실시예 3 | 2.5 | 9.5 | 1280 | 90 |
| 실시예 6 | 2.4 | 9.3 | 1254 | 84 |
| 실시예 7 | 2.6 | 9.4 | 1234 | 82 |
| 실시예 8 | 2.5 | 9.3 | 1230 | 72 |

<78> 표 6의 결과에서 알 수 있듯이, 실시예 3 내지 8의 경우 V₂O₅의 입도가 황분말 입도보다 작아서 양극의 거칠기가 모두 비교예 3보다 감소하여, 양극과 세퍼레이터 사이의 계면저항이

줄어들어 이에 따라 전지 내부 저항이 감소했음을 알 수 있다. 그 결과 1회 용량이 첨가 안한 비교예 3보다 모두 약간 증가하였고, 수명은 5-20% 사이의 첨가량에서 크게 증가하였다. 이는 극판의 거칠기는 비슷하지만 첨가량에 따른 이온 전도도가 5-20%에서 가장 크게 증가하였기 때문으로 생각된다(표 2 참조).

【발명의 효과】

<79> 상술한 바와 같이, 특정 입도를 갖는 V_2O_5 첨가제를 사용한 본 발명의 양극은 이온 전도도가 높고, 극판 거칠기가 감소됨에 따라, 이를 이용한 전지의 용량이 1200mAh에서 1280Ah/g으로 증가하고, 100회 수명이 60%에서 90%로 향상되었다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

황 원소(S_8), 황 계열 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 양극 활물질;

도전재 ;

바인더; 및

입도 $D(v, 50\%)$ 가 1000nm 이하인 V_2O_5 첨가제

를 포함하는 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 V_2O_5 첨가제의 입도 $D(v, 50\%)$ 는 1 내지 900nm인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 V_2O_5 첨가제의 입도 $D(v, 50\%)$ 는 5 내지 700nm인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 상기 V_2O_5 첨가제의 입도 $D(v, 50\%)$ 는 10 내지 500nm인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 양극의 평균 표면 거칠기인 R_a 값이 $5\mu m$ 이하인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 양극의 평균 표면 거칠기인 Ra 값이 0.1 내지 $5\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서, 상기 양극의 평균 표면 거칠기인 Ra 값이 0.2 내지 $4\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서, 상기 V_2O_5 첨가제의 첨가량은 1 내지 50 중량%인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서, 상기 V_2O_5 첨가제의 첨가량은 2 내지 25 중량%인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서, 상기 V_2O_5 첨가제의 첨가량은 3 내지 20 중량%인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 11】

제 1 항에 있어서, 상기 황 계열 화합물은 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2.5$ 내지 50, $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 12】

제 1 항에 있어서, 상기 양극은 고분자 코팅층, 무기물 코팅층 및 유기물 코팅층으로 이루어진 군에서 선택되는 코팅층을 더욱 포함하는 것인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 13】

제 12 항에 있어서, 상기 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 코폴리머, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 알콜-코-비닐 아세테이트), 폴리(메틸메타크릴레이트-코-에틸 아크릴레이트), 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 클로라이드 코-비닐 아세테이트, 폴리비닐 알콜, 폴리(1-비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트), 셀룰로즈 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리비닐 에테르, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 설포네이티드 스티렌/에틸-부틸렌/스티렌 트리블럭 폴리머, 폴리에틸렌 옥사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 14】

제 12 항에 있어서, 상기 무기물은 콜로이달 실리카, 비정질 실리카, 표면 처리된 실리카, 콜로이달 알루미늄, 비정질 알루미늄, 티 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 타타늄 설파이드 (TiS_2), 바나듐 옥사이드, 지르코늄 옥사이드(ZrO_2), 산화철(Iron Oxide), 황화철(Iron Sulfide, FeS), 티탄산 철(Iron titanate, FeTiO_3), 티탄산 바륨(Vanadium titanate, BaTiO_3) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 유기물은 도전성 카본인 리튬-황 전지용 양극.

【청구항 15】

황 원소(S8), 황 계열 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 입도 $D(v, 50\%)$ 가 1000nm 이하인 V_2O_5 첨가제를 포함하는 양극;

리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 균에서 선택되는 음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해액

을 포함하는 리튬-황 전지.

【청구항 16】

제 15 항에 있어서, 상기 V_2O_5 첨가제의 입도 $D(v, 50\%)$ 는 1 내지 900nm인 리튬-황 전지.

【청구항 17】

제 16 항에 있어서, 상기 V_2O_5 첨가제의 입도 $D(v, 50\%)$ 는 5 내지 700nm인 리튬-황 전지.

【청구항 18】

제 17 항에 있어서, 상기 V_2O_5 첨가제의 입도 $D(v, 50\%)$ 는 10 내지 500nm인 리튬-황 전지.

【청구항 19】

제 15 항에 있어서, 상기 양극의 평균 표면 거칠기인 R_a 값이 $5\mu m$ 이하인 리튬-황 전지.

【청구항 20】

제 19 항에 있어서, 상기 양극의 평균 표면 거칠기인 Ra 값이 0.1 내지 $5\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지.

【청구항 21】

제 20 항에 있어서, 상기 양극의 평균 표면 거칠기인 Ra 값이 0.2 내지 $4\mu\text{m}$ 인 리튬-황 전지.

【청구항 22】

제 15 항에 있어서, 상기 양극은 고분자 코팅층, 무기물 코팅층 및 유기물 코팅층으로 이루어진 군에서 선택되는 코팅층을 더욱 포함하는 것인 리튬-황 전지.

【청구항 23】

제 22 항에 있어서, 상기 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 코폴리머, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 알콜-코-비닐 아세테이트), 폴리(메틸메타크릴레이트-코-에틸 아크릴레이트), 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 클로라이드 코-비닐 아세테이트, 폴리비닐 알콜, 폴리(1-비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트), 셀룰로즈 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리비닐 에테르, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 설포네이티드 스티렌/에틸-부틸렌/스티렌 트리블록 폴리머, 폴리에틸렌 옥사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬-황 전지.

【청구항 24】

제 22 항에 있어서, 상기 무기물은 콜로이달 실리카, 비정질 실리카, 표면 처리된 실리카, 콜로이달 알루미나, 비정질 알루미나, 틴 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 타타늄 설파이드(TiS_2), 바나듐 옥사이드, 지르코늄 옥사이드(ZrO_2), 산화철(Iron Oxide), 황화철(Iron Sulfide, FeS), 티탄산 철(Iron titanate, FeTiO_3), 티탄산 바륨(Vanadium titanate, BaTiO_3) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 유기물은 도전성 카본인 리튬-황 전지.